

## CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

## INHOUD

	Bladz.		Bladz.
<b>Verhandelingen, Overzichten, Verslagen</b>	125	<b>Verenigingsnieuws</b>	133
Drs. J. W. van Spronsen. De twaalf nieuwe elementen. Enige aanvullende mededelingen.		Mededelingen van het Secretariaat. — Chemische Kringen.	
Ir. E. D. G. Frahm, „Benzoechtkuperfarbstoffe“ en analoge producten.		<b>Mededelingen van verwante verenigingen</b>	134
<b>Ontvangen boeken.</b>	132	<b>Mededelingen van verschillende aard</b>	135
<b>Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied.</b>	132	<b>Vraag en aanbod</b>	136
<b>Personalia.</b>	133	<b>Wij ontvingen.</b>	136
		<b>Aangeboden betrekkingen</b>	136
		<b>Agenda van vergaderingen</b>	136

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

## De twaalf nieuwe elementen

Enige aanvullende mededelingen

539.154.2

door J. W. van Spronsen.

Ici-dessous on trouve le supplément à un article concernant les douze nouveaux éléments. Y est montré que l'élément astatium ressemble à iodium au groupement duquel il ressortit, aussi bien qu'à polonium.

La valence deux des éléments neptunium et plutonium n'a pas été démontré.

Avec le traitement de quelques combinaisons des éléments neptunium, plutonium et americium cet article prend fin.

*Inleiding.*

Na het verschijnen van ons vorig artikel over dit onderwerp<sup>1)</sup> zijn nog enige nadere gegevens over de nieuwe elementen bekend geworden, waaronder een enkele die de bevestiging der hypothese van de tweede reeks zeldzame aarden een stap nader tot de werkelijkheid brengt.

Het leek ons daarom gewenst hierover nog een korte mededeling te doen. Tevens laten we daaraan nog een enkel woord over de elementen technetium en astatium voorafgaan.

Alvorens hiertoe over te gaan wilden we eerst eens de aandacht vestigen op de verwarde toestand die er heerst over het bekend maken van onderzoeken over de nieuwe elementen. Is het niet verwonderlijk dat mededelingen hieromtrent verschijnen in *Chemical and Engineering News* en couranten, terwijl in zuiver wetenschappelijke tijdschriften hierover geen woord te vinden is. We doelen hier vooral op de aankondiging van de ontdekking van het honderdste element en op gegevens over de hieronder vermelde technetiumverbindingen.

*Technetium.*

Dit element werd tezamen met een geringe hoeveelheid prometheum op een vergadering van de American Chemical Society tentoongesteld.

Op een andere bijeenkomst<sup>31)</sup> werd de halveringstijd die *Fried* en *Hall* vonden voor  $Tc^{99}$ ,  $1,8 \times 10^5$  jaar, vergeleken met de oudere waarden  $9,4 \times 10^5$  jaar bepaald door *Motta*, *Boyd* en *Larson*<sup>32)</sup> in 1947 en  $5,5 \times 10^5$  jaar van *Parker*, *Reed* en *Ruch*.

*Fried* maakte een technetiumoxyde waarvan hij de formule  $Tc_2O_7$  dacht, in analogie met de rheniumverbinding. Deze stof is geel. In de ammoniumverbinding  $NH_4TcO_4$  komt Tc eveneens 7-waardig voor. Bij verhitten van deze stof houdt men  $TcO_2$  over.

*Astatium.*

De oplosbaarheid van astatium in benzeen en tetrachloorkoolstof<sup>2)</sup> toont wel enigermate aan dat dit element op jodium gelijkt. Dit is niet te verwonderen: immers beide halogenen zijn bureen. Doch daarom behoeft dit de gelijkenis met polonium, zijn linker buur, niet uit te sluiten, zij het dan, dat dit element door de andere electronenconfiguratie van zijn groep meer gescheiden is gelegen<sup>3)</sup>. Evenzo als astatium door  $SO_2$  of Zn tot de negatieve waardigheid gereduceerd kan worden, komt het tweewaardig negatieve polonium in de verbinding  $Na_2Po$  voor<sup>4)</sup>. De verwachting dat bij astatium het metaalkarakter meer op de voorgrond zal treden dan bij jodium, behoeft met het feit der oxydatie met sterke oxydatiemiddelen tot  $At^{5+}$  niet in tegenspraak te zijn. Hoewel jodium

deze reactie eveneens op analoge wijze volbrengt, bestaat polonium toch merendeels juist in zijn positieve waardigheden. Een gelijkenis met dit chalcogen is dat het in 6 N HCl oplossing door H<sub>2</sub>S neergeslagen wordt<sup>5)</sup>. Dit neerslag lost, evenals Po<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, niet op in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sup>6)</sup>.

In de reactie met AgNO<sub>3</sub> oplossing in verdund HNO<sub>3</sub> wijkt het element af van jodium. Astatium vertoont nl. geen reactie.

#### Transuranen.

Hoewel de meeste onderzoekers wel overtuigd zijn van het begin der tweede reeks zeldzame aarden bij Th, meent *Bedreag*<sup>33)</sup> de aanvang bij Np te moeten aannemen, zodat de reeks zijn voltooiing pas bij element 106 zou naderen. Volgens hem komen de 4- en 6-waardigheid van U niet overeen met de eerste opvatting.

*Zachariasen*<sup>7)</sup> noemt de verbindingen PuO, PuN en PuC typische voorbeelden van „interstitial compounds”. We moeten echter concluderen dat de waardigheid van het plutonium in deze verbindingen niet resp. twee, drie en vier behoeft te zijn. In ieder geval is er nog veel te weinig bekend van bijv. plutoniumsuboxyde, PuO, om te mogen besluiten dat er een valentietrap Pu<sup>2+</sup> bestaat. Voor de verbindingen PuS<sup>8)</sup> en NpO<sup>9)</sup> geldt hetzelfde. We kunnen echter wel overtuigd zijn van de tweewaardigheid van americium in AmO, dat, evenals de reeds eerder genoemde plutonium- en neptuniumverbindingen een NaCl structuur heeft<sup>10)</sup>. Deze loopt dan ook parallel aan die valentie bij europium (tabel I). Zo zal wel eerder van plutonium dan van neptunium de tweewaardige toestand aangetoond worden. Plutonium is nl. de homoloog van samarium, waarbij bovengenoemde valentie voorkomt.

Zou het niet voorkomen van NpS in deze richting wijzen?

Tabel I.

De twee reeksen zeldzame aarden									
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf

#### Neptunium.

De bereiding en eigenschappen van dit metaal zijn nader onderzocht<sup>43)</sup> door *E. F. Westrum Jr.*, die zijn werk baseerde op dat van *Eyring, Hatcher* en *Osborne*. Dit zilverachtig element werd bij 1300° C gemaakt. Het smeltpunt bleek 640° C te zijn terwijl de dichtheid 19.5 en de oploswarmte —167.7 kcal/mol bedraagt.

Voor de stabiliteitsgrens der neptunium halogeniden werd als volgorde berekend: NpJ<sub>3</sub>, NpBr<sub>4</sub>, NpCl<sub>5</sub>, NpF<sub>6</sub><sup>11)</sup>. We deelden reeds mede<sup>1)</sup> dat het bestaan van NpF<sub>5</sub> onzeker is. NpCl<sub>5</sub> echter is ook nog niet gesynthetiseerd.

In tabel II zijn nog enkele neptuniumverbindingen opgenomen. Hierbij zijn evenals in de volgende tabel noch organische verbindingen, noch zeer twijfelachtige verbindingen ondergebracht. Evenzo hebben we geen aandacht besteed aan de verbindingen in opgeloste toestand. Hierbij valt op te merken, dat er verscheidene twijfelachtige formules bij zijn.

#### Plutonium.

In tabel III zijn nog enige gegevens over plutoniumverbindingen verzameld. Hiervoor gelden dezelfde

Tabel II.  
Neptuniumverbindingen.

4-waardig
NpF <sub>4</sub> (ZrF <sub>4</sub> structuur) <sup>8)</sup>
Np(OH) <sub>4</sub> · xH <sub>2</sub> O (bruin → olijfgroen) <sup>12)</sup>
Np(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · xH <sub>2</sub> O (helgroen) <sup>12)</sup>
NH <sub>4</sub> NpF <sub>5</sub> (helgroen) <sup>12)</sup> (form.?)
NH <sub>4</sub> Np <sub>2</sub> F <sub>9</sub> <sup>13)</sup>
KNp <sub>2</sub> F <sub>9</sub> (of KNp <sub>3</sub> F <sub>13</sub> ) (helgroen) <sup>12)</sup>
5-waardig
Np-hydroxyden met waarsch. form.
a) NpO <sub>2</sub> (OH) · xH <sub>2</sub> O (groen) <sup>12)</sup>
b) NH <sub>4</sub> NpO <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O (helgroen) <sup>12)</sup>
c) NaNpO <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O (blauwgrijs) <sup>12)</sup>
6-waardig
Np-hydroxyde, waarschijnlijk NpO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> · xH <sub>2</sub> O of misschien (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> NpO <sub>4</sub> · xH <sub>2</sub> O (donkerbruin) <sup>12)</sup>

Tabel III.

Plutoniumverbindingen.

Onbekende waardigheid.
PuS (NaCl structuur) <sup>8)</sup>
PuO (NaCl structuur) <sup>10)</sup>
3-waardig
Pu(OH) <sub>3</sub> (blauw) <sup>14)</sup>
Pu(JO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (bruin) <sup>15)</sup>
NH <sub>4</sub> Pu(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O (lichtblauw) <sup>16)</sup>
NaPu(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O (blauw) <sup>17)</sup>
KPu(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 5 H <sub>2</sub> O (blauw) <sup>18)</sup>
RbPu(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O (blauw) <sup>16)</sup>
CsPu(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O (blauw) <sup>16)</sup>
TlPu(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O (lichtblauw) <sup>17)</sup>
K <sub>5</sub> Pu(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (wit) <sup>18)</sup>
Tl <sub>5</sub> Pu(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> <sup>17)</sup>
PuFe <sup>III</sup> (CN) <sub>6</sub> · x H <sub>2</sub> O (zwart) <sup>19)</sup>
(H of K) PuFe <sup>II</sup> (CN) <sub>6</sub> · x H <sub>2</sub> O (lichtblauw) <sup>19)</sup>
4-waardig
PuO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> · x H <sub>2</sub> O (wit) <sup>15)</sup>
Pu(JO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>15)</sup>
Pu(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O geel → roodbruin) <sup>20)</sup>
Pu <sub>2</sub> O(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 8 H <sub>2</sub> O (grijs-groen) <sup>20)</sup>
Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> · xH <sub>2</sub> O <sup>15)</sup>
Pu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · xH <sub>2</sub> O (isomorf met Ce <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · xH <sub>2</sub> O) <sup>21)</sup>
La <sub>2</sub> PuF <sub>10</sub> · xH <sub>2</sub> O <sup>22)</sup>
(NH <sub>4</sub> )Pu(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · (2?) H <sub>2</sub> O (donkergroen) (isom. met K <sub>4</sub> Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O) <sup>23)</sup>
K <sub>4</sub> Pu(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O (bleekgroen) <sup>23)</sup>
Rb <sub>4</sub> Pu(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · (1?) H <sub>2</sub> O (donkergroen) <sup>23)</sup>
K <sub>2</sub> Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (bleekgroen) <sup>24)</sup>
Rb <sub>2</sub> Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (bleekgroen) <sup>24)</sup>
Cs <sub>2</sub> Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (bleekgroen) <sup>24)</sup>
Tl <sub>2</sub> Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (bleekgroen) <sup>24)</sup>
PuFe <sup>II</sup> (CN) <sub>6</sub> · x H <sub>2</sub> O (zwart) <sup>19)</sup>
Pu <sub>3</sub> [Fe <sup>III</sup> (CN) <sub>6</sub> ] <sub>4</sub> · x H <sub>2</sub> O (zwart) <sup>19)</sup>
6-waardig
PuO <sub>2</sub> (JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 HJO <sub>3</sub> (of KJO <sub>3</sub> ) (wit) <sup>15)</sup>
(PuO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> [Fe <sup>III</sup> (CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> · x H <sub>2</sub> O (roodbruin) <sup>19)</sup>

beperkingen als bij neptunium. Een vaste vijfwaardige plutoniumverbinding is nog niet waargenomen. Deze valentie komt dus alleen in oplossing voor.

#### Americium.

Westrum<sup>34)</sup> maakte dit element bij 1100° C. Het buigbare zilverachtige metaal met een dichtheid van ongeveer 12 heeft een oploswarmte van -160 kcal/mol.

Als tweewaardige verbinding noemden we reeds AmO, dat een NaCl structuur bezit<sup>10)</sup>, en bereid wordt door eductie van AmO<sub>2</sub> met H<sub>2</sub> bij 800° C<sup>25)</sup>. Hiernaast is nog Am(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> gesynthetiseerd, echter kon AmF<sub>4</sub> niet gemaakt worden<sup>26)</sup>.

Evenals bij plutonium komen de vijfwaardige verbindingen alleen in oplossing voor<sup>25)</sup> 27).

#### Curium.

Wallman en Crane<sup>34)</sup> maakten dit eveneens zilver-

achtige metaal bij 1245° C. Dat de dichtheid 7 zou zijn lijkt hun onwaarschijnlijk.

#### Berkelium.

Berkelium is in oplossing drie- en vierwaardig<sup>28)</sup>.

Nog steeds is het ons een raadsel hoe o.a. Grégoire<sup>35)</sup> en Bedreag<sup>33)</sup> reeds in Mei 1948, dus 2½ jaar voor de officiële aankondiging op de hoogte waren van de ontdekking van dit element. Reeds toen was ook de naam al bekend. Heeft men de ontdekking tot Januari 1950 geheim willen houden?

#### Californium.

Van californium is alleen de oxydatietrap III bekend, en dan nog in oplossing. Pogingen om tot IV of VI te oxyderen zijn niet gelukt<sup>29)</sup> 30).

Eigenaardig is dat Cf met het „kleine“ 60 inch Crocker-cyclotron te Berkeley gemaakt is en het grote 184 inch-cyclotron hierbij niet gebruikt werd.

's-Gravenhage, 10 November 1951.

- 1) Spronsen, J. W. van, Chem. Weekblad 47, 55 (1951).
- 2) Johnson, G. L., Leininger, R. F., Segrè, E., J. Chem. Phys. 17, 1 (1949).
- 3) Aten Jr., A. H. W., Chem. Weekblad 47, 718 (1951).
- 4) Chlopin, V. G., Samarceva, A. G., Compt. rend. U.R.S.S. 4, 433, 436 (1934).
- 5) Segrè, E., Mackenzie, K. R., Corson, D. R., Phys. Rev. 57, 1087 (1940).
- 6) Curie, P., Curie, M., Compt. rend. 127, 176 (1989).
- 7) Zachariasen, W. H., in Seaborg, G. T., Katz, J. J., Manning, W. M., The Transuranium Elements dln. I en II, New York, 1949, p. 1448.
- 8) Zachariasen, W. H., Acta Cryst., 2, 291 (1949).
- 9) Zachariasen, W. H., in Transuranium Elements, p. 1489.
- 10) Zachariasen, W. H., Acta Cryst. 2, 388 (1949).
- 11) Brewer, L., Bromley, L., Gilles, P. W., Lofgren, N. L., in Transuranium Elements, p. 1111.
- 12) La Chapelle, F. J., Magnusson, L. B., Hindman, J. C., in Transuranium Elements, p. 1097.
- 13) Fried, S., Davidson, N. R., in Transuranium Elements, p. 1072.
- 14) Connick, R. E., MacVey, W. H., Sheline, G. E., in Transuranium Elements, p. 175.
- 15) Anderson, H. H., in Transuranium Elements, p. 825.
- 16) Anderson, H. H., in Transuranium Elements, p. 806.
- 17) Anderson, H. H., in Transuranium Elements, p. 818.
- 18) Anderson, H. H., in Transuranium Elements, p. 810.
- 19) Anderson, H. H., in Transuranium Elements, p. 801.
- 20) Anderson, H. H., in Transuranium Elements, p. 796.
- 21) Smith, C., in Transuranium Elements, p. 850.
- 22) Cefola, M., Smith, C., in Transuranium Elements, p. 822.
- 23) Anderson, H. H., in Transuranium Elements, p. 724.
- 24) Anderson, H. H., in Transuranium Elements, p. 964.
- 25) Haïssinsky, M., Bull. soc. chim. France [5], 16, 668 (1949).
- 26) Fried, S., J. Am. Chem. Soc. 73, 416 (1951).
- 27) Asprey, L. B., Stephanou, S. E., Penneman, R. A., J. Am. Chem. Soc. 72, 1425 (1950).
- 28) Thompson, S. G., Ghiorso, K., Seaborg, G. T., Phys. Rev. 80, 781 (1950).
- 29) Street Jr., K., Thompson, S. G., Seaborg, G. T., J. Am. Chem. Soc. 72, 4832 (1950).
- 30) Thompson, S. G., Street Jr., K., Ghiorso, A., Seaborg, G. T., Phys. Rev. 80, 790 (1950).
- 31) Chem. Eng. News 28, 1476 (1950).
- 32) Motta, E. F., Boyd, G. E., Larson, Q. V., Phys. Rev. 72, 1270 (1947).
- 33) Bedreag, C. G., Bulletin de l'Institut polytechnique de Jassy 3, 317 (1948).
- 34) Chem. Eng. News 28, 3334 (1950).
- 35) Grégoire, R., Rev. gén. elec. 57, 147 (1948).